

日 本 国 特 許 庁

27.07.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

09/890818

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月 6日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第251576号

REC'D 03 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

三菱製紙株式会社

JP00/05028

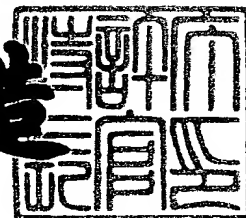
JU

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3073503

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P2595-01

【提出日】 平成11年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社  
内

【氏名】 塚田 英孝

【特許出願人】

【識別番号】 000005980

【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

【代表者】 恩田 怡彦

【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005289

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

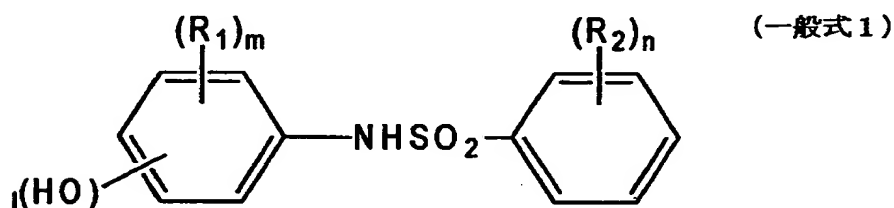
【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該感熱記録層中にベンゼンスルホンアミド誘導体、並びにジフェニルスルホン誘導体を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 該ベンゼンスルホンアミド誘導体が一般式 1 で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱記録材料。

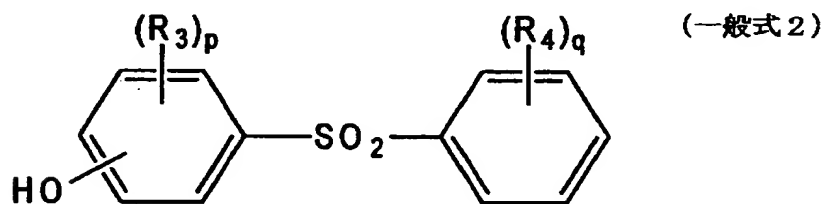
【化 1】



(式中、R 1、及び R 2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示し、n、m は 1 ～ 4 の整数を表し、1 は 1 ～ 2 の整数を表す。)

【請求項 3】 該ジフェニルスルホン誘導体が一般式 2 で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱記録材料。

【化 2】



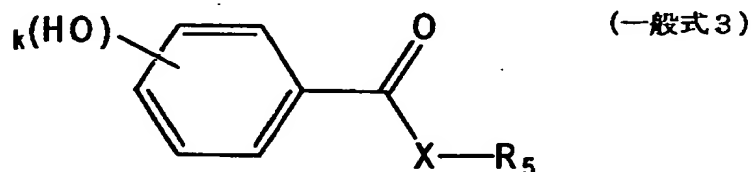
(式中、R 3、及び R 4 はそれぞれ同じであっても、或いは異なった置換基であってもよく、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、或いはフェニルスルホン基を示し、

p、q は、それぞれ 1～4 の整数を表す。)

【請求項 4】 該ベンゼンスルホンアミド誘導体、並びに該ジフェニルスルホン誘導体の含有量重量比が 9 : 1～3 : 7 の範囲であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか記載の感熱記録材料。

【請求項 5】 該感熱記録層中に添加剤として一般式 3 で示されるヒドロキシ安息香酸誘導体を含むことを特徴とする請求項 1～4 いずれか記載の感熱記録材料。

【化 3】



(式中、X は酸素原子、或いは NH 基を示し、R 5 はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、あるいはアリール基を示し、k は 1～4 の整数を表す。)

【請求項 6】 該感熱記録層中に添加剤としてリン酸エステル誘導体を含むことを特徴とする請求項 1～5 いずれか記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録材料に関し、特に熱応答性、飽和濃度、画像保存性に優れた感熱記録材料に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体、ならびに電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭 4 3 - 4 1 6 0 号公報、同 4 5 - 1 4 0 3 9 号公報などに開示されている。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないこと

などの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。

【0003】

特に近年は、ガス、水道、電気料金等の領収書、金融機関のATMの利用明細書、各種レシートなど、財務関係の記録用紙にも感熱記録材料が用いられるようになっている。

【0004】

この様に感熱記録材料の用途、需要が多種多様に拡大するなか、高い熱応答性と飽和濃度、更には記録画像保存性が要求されるようになってきている。

【0005】

しかしながら、感熱記録材料は、加熱により記録画像を得るものであり、高い熱応答性を実現した場合、高温、および／または高湿度の条件下に長時間曝された場合、記録画像が劣化したり、地肌かぶりが大きくなってしまう欠点がある。この記録画像の劣化と地肌かぶりにより、画像と地肌のコントラストが失われることになる。従って、高い熱応答性と飽和濃度を有しながら、地肌かぶりが少なく、記録画像の保存性に優れた感熱記録材料の開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これら問題点を解決し、高い熱応答性と飽和濃度を有し、かつ記録画像保存性に優れた感熱記録材料を提供することを目的とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】

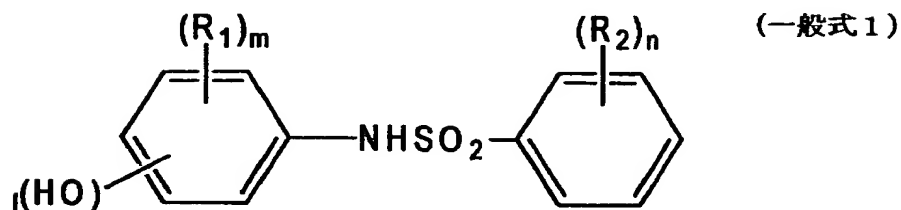
本発明者らは、鋭意研究した結果、課題を解決することができる本発明の感熱記録材料を発明するに至った。

即ち、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該感熱記録層中にベンゼンスルホンアミド誘導体、並びにジフェニルスルホン誘導体を含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【0008】

また、該ベンゼンスルホンアミド誘導体が一般式 1 で示される化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化 4】

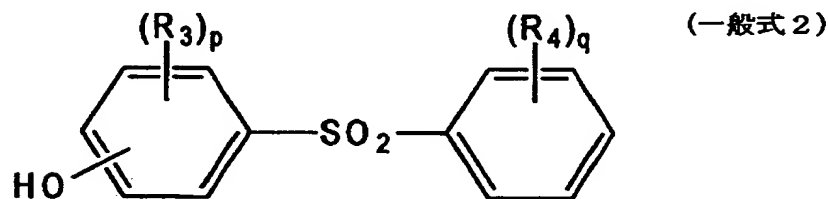


(式中、R 1、及び R 2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示し、n、m は 1 ～ 4 の整数を表し、1 は 1 ～ 2 の整数を表す。)

【0009】

また、該ジフェニルスルホン誘導体が一般式 2 で示される化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化 5】



(式中、R 3、及び R 4 はそれぞれ同じであっても、或いは異なった置換基であってもよく、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、或いはフェニルスルホン基を示し、p、q は、それぞれ 1 ～ 4 の整数を表す。)

【0010】

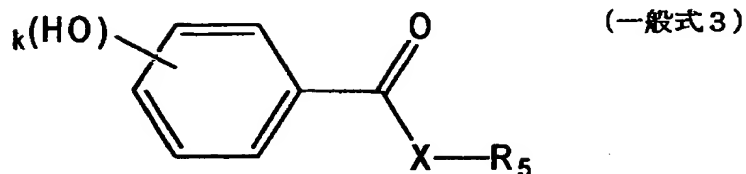
また、該ベンゼンスルホンアミド誘導体、並びに該ジフェニルスルホン誘導体の含有量重量比が 9 : 1 ～ 3 : 7 の範囲であることを特徴とする感熱記録材料である。

【0011】

また、該感熱記録層中に添加剤として一般式 3 で示されるヒドロキシ安息香酸

誘導体を含むことを特徴とする感熱記録材料である。

【化 6】



(式中、Xは酸素原子、或いはNH基を示し、R5はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、あるいはアリール基を示し、kは1～4の整数を表す。)

【0012】

また、該感熱記録層中に添加剤としてリン酸エステル誘導体を含むことを特徴とする感熱記録材料である。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の内容を更に具体的に説明する。本発明の感熱記録材料は、支持体上に熱により発色する感熱記録層を設けたものである。

【0014】

本発明に用いる支持体としては、紙が主として用いられるが、紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、蒸着シート、或いはこれらを貼り合わせ等で組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。

【0015】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する染料前駆体を発色させる電子受容性化合物としては、一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体、並びに一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体を用いられる。

【0016】

具体的なベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、N-ベンゼンスルホニル-m-アミノフェノール、N-ベンゼンスルホニル-p-アミノフェノール、N-(p-トルエンスルホニル)-m-アミノフェノール、N-(p-トルエンスルホニル)-p-アミノフェノール、N-(2,4-ジメチルベンゼンスルホ

ニル) -m-アミノフェノール、N-(2, 4-ジメチルベンゼンスルホニル) -p-アミノフェノール等を挙げることができるが、本発明に係わるベンゼンスルホンアミド誘導体は、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独もしくは2種類以上混合して使用することができる。

#### 【0017】

また、具体的なジフェニルスルホン誘導体の例としては、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-エトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-ブトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、3, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4, 3', 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、2, 3, 4-トリヒドロキシジフェニルスルホン、3-フェニルスルホニル-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール等を挙げることができるが、本発明に係わるジフェニルスルホン誘導体は、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独もしくは2種類以上混合して使用することができる。

#### 【0018】

一般式1で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体と、一般式2で表されるジフェニルスルホン誘導体を併用することによる相乗効果で、高い熱応答性と飽和濃度を得ることができ、かつ記録画像保存性に優れた感熱記録材料とすることができる。

#### 【0019】

本発明に用いるベンゼンスルホンアミド誘導体と、ジフェニルスルホン誘導体



の含有重量比率は、9 : 1 ~ 3 : 7 の範囲であることが好ましく用いられる。ジフェニルスルホン誘導体の重量比がこの範囲を超えて過大である場合、即ちベンゼンスルホンアミド誘導体の重量比が過小である場合には、良好な熱応答性が得られがたい。一方、これとは逆の場合には、充分な記録画像保存性が得れなくなる。

#### 【0020】

また、本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する添加物として、一般式3で表されるヒドロキシ安息香酸誘導体を用いられる。これにより、より優れた熱応答性、及び飽和濃度を得ることができる。

#### 【0021】

具体的なヒドロキシ安息香酸誘導体の例としては、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。この中でも特に、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルが好ましく用いられる。

#### 【0022】

また、本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する添加物として、リン酸エステル誘導体を用いられる。これにより、より優れた記録画像保存性を得ることができる。

#### 【0023】

具体的なリン酸エステル誘導体の例としては、ジフェニルホスフェート、ビス(4-ターシャリーブチルフェニル)ホスフェート、ビス(4,6-ジターシャリーブチルフェニル)ホスフェート、ビス(4-クロロフェニル)ホスフェート、ビス(ベンジルオキシフェニル)ホスフェート、2,2'-メチレンビス(4,6-ジターシャリーブチルフェニル)ホスフェート、ジメチルオキシホスフェート、ジエチルオキシホスフェート、ビス(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスフェート等を挙げることができるが、発明に係わるリン酸エステル誘導体は、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独もしくは2種類以上混合して使用することができる。この中でも特に、

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジターシャリーブチルフェニル)ホスフェートが好ましく用いられる。

【0024】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体としては、一般に感圧記録材料や、感熱記録材料に用いられているものに代表されるが、特に限定されるものではない。

【0025】

具体的な染料前駆体の例としては、

(1) トリアリールメタン系化合物：3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等、

【0026】

(2) ジフェニルメタン系化合物：4, 4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等、

【0027】

(3) キサンテン系化合物：ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルア

ミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等、

【0028】

(4) チアジン系化合物：ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

【0029】

(5) スピロ系化合物：3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等を挙げることができる。またこれらの染料前駆体は必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

【0030】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、その熱応答性を向上させるために、熱可融性物質を含有させることができる。この場合、60℃～180℃の融点を持つものが好ましく、特に80℃～140℃の融点を持つものがより好ましく用いられる。

## 【0031】

具体的には、ステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、N-ステアリル尿素、ベンジル-2-ナフチルエーテル、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジフェノキシキシレン、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル、アジピン酸ジフェニル、蔞酸ジベンジル、蔞酸ジ(4-クロルベンジル)エステル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、ビス(4-アリルオキシフェニル)スルホン、4-アセチルアセトフェノン、アセト酢酸アニリド類、脂肪酸アニリド類、等公知の熱可融性物質が挙げられる。これらの化合物は単独もしくは2種以上併用して使用することもできる。また、十分な熱応答性を得るためには、感熱記録層の総固形分中、熱可融性物質が5～50重量%を占めることが好ましい。

## 【0032】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、各発色成分を微粉碎して得られる各々の水性分散液とバインダーなどを混合し、支持体上に塗工、乾燥することにより得られる。感熱記録層の層構成は、単一であっても、多層であってもよい。

## 【0033】

感熱記録層に用いられるバインダーとしては、通常の塗工で用いられる種々のバインダーを用いることができる。

## 【0034】

具体的には、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソ

ブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性バインダー、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性バインダーなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0035】

感熱記録層には、顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素－ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を使用することができる。

【0036】

また、感熱記録層には、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等の目的から、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、カスターワックスなどの滑剤、耐光性向上等の目的から、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、分散・湿潤剤として、アニオン性、ノニオン性の高分子量のものを含む界面活性剤、さらには蛍光染料、消泡剤などが必要に応じて添加される。

【0037】

感熱記録層の形成方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、各種印刷方式をはじめ、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗液を支持体に塗工し、乾燥により感熱記録層を形成させることができる。

【0038】

感熱記録層の塗工量は、通常染料前駆体の塗工量で  $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$  が適当である。 $0.1 \text{ g/m}^2$  よりも少量である場合には十分な記録濃度が得られず、また、 $2.0 \text{ g/m}^2$  を越えて多くても、発色感度の向上が見られず、コスト的にも不利である。

#### 【0039】

本発明の感熱記録材料は、必要に応じて支持体と感熱記録層の間に単層あるいは複数層の顔料あるいは樹脂からなるアンダーコート層を1層以上設けることができる。本発明における感熱記録材料がアンダーコート層を設けたものである場合、そのアンダーコート層の塗工量は、 $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。

#### 【0040】

アンダーコート層の顔料としては、一般的には焼成カオリンが用いられるが、それ以外にもケイソウ土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を用いることができる。

#### 【0041】

アンダーコート層の樹脂としては、通常の塗工で用いられる種々の水溶性樹脂または水分散性樹脂を用いることができる。例えば、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性樹脂、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニト

リル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性樹脂などが挙げられる。

## 【0042】

本発明の感熱記録材料は、感熱記録層を設けた後、さらにその上に水溶性樹脂または水分散性樹脂を主成分とする保護層を1層以上設けて、画像保存性を向上させることができる。また、電子線、紫外線により皮膜を形成する樹脂を使用してもよい。保護層の乾燥塗工量は $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

## 【0043】

保護層の水溶性樹脂または水分散性樹脂としては、従来公知の水溶性高分子または水分散性樹脂から適宜選択される。即ち、水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン、キトサンの酸中和物などを用いることができる。

## 【0044】

水分散性樹脂としては、例えば、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどを用い

ることができる。

【0045】

保護層には、記録走行性、筆記性等を向上させる目的で、顔料を含有させることが可能である。顔料の具体例としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を使用することができる。

【0046】

また、保護層には、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等記録走行性向上の目的から、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、カスターワックスなどの滑剤が必要に応じて添加される。

【0047】

アンダーコート層、保護層の形成方法も、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、各種印刷方式をはじめ、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗液を塗工し、乾燥により形成させることができる。

【0048】

また、必要に応じて、アンダーコート層塗工後、感熱記録層塗工後、または保護層塗工後にスーパーカレンダー処理をし、画質を向上させることもできる。

【0049】

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、実施例中に示す部数は、いずれも重量基準である。

【0050】



## (1) 感熱塗工液の調製

## &lt;分散液の調製&gt;

以下の方法により、分散液 A ~ I を調製した。

## 【0051】

## &lt;分散液 A&gt;

3 - (N, N - ジブチル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1  $\mu$ m になるまで粉砕した。

## 【0052】

## &lt;分散液 B&gt;

N - (p - トルエンスルホニル) - p - アミノフェノール 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7  $\mu$ m になるまで粉砕した。

## 【0053】

## &lt;分散液 C&gt;

N - ベンゼンスルホニル - p - アミノフェノール 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7  $\mu$ m になるまで粉砕した。

## 【0054】

## &lt;分散液 D&gt;

4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7  $\mu$ m になるまで粉砕した。

## 【0055】

## &lt;分散液 E&gt;

4 - ヒドロキシ - 4' - ベンジルオキシジフェニルスルホン 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7  $\mu$ m になるまで粉砕した。

## 【0056】

## &lt;分散液 F&gt;

4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が  $0.7 \mu\text{m}$  になるまで粉碎した。

【0057】

## &lt;分散液 G&gt;

ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジターシャリーブチルフェニル)ホスフェート 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が  $0.7 \mu\text{m}$  になるまで粉碎した。

【0058】

## &lt;分散液 H&gt;

ベンジル-2-ナフチルエーテル 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が  $1 \mu\text{m}$  になるまで粉碎した。

【0059】

## &lt;分散液 I&gt;

水酸化アルミニウム 200 g を 0.5% ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 800 g 中に分散し、ホモキサーで 10 分間攪拌した。

【0060】

## 実施例 1

これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が 15% 水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱記録層塗液を調製した。

分散液 A	30 部
分散液 B	66.5 部
分散液 D	3.5 部
分散液 H	100 部
分散液 I	50 部

40%ステアリン酸亜鉛分散液	10部
10%完全鹼化PVA水溶液	40部

【0061】

(2) 感熱塗工用紙の作製

下記の配合よりなる塗工液を坪量  $40\text{ g/m}^2$  の上質紙に固形分塗抹量として  $10\text{ g/m}^2$  になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成カオリン	100部
50%スチレンブタジエン系ラテックス	24部
水	200部

【0062】

(3) 感熱記録材料の作製

(1) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で  $0.3\text{ g/m}^2$  になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

【0063】

実施例 2

実施例 1 の分散液 B と分散液 D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 B	63部
分散液 D	7部

【0064】

実施例 3

実施例 1 の分散液 B と分散液 D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 B	35部
分散液 D	35部

【0065】

実施例 4

実施例 1 の分散液 B と分散液 D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 B 2 1 部

分散液 D 4 9 部

【 0 0 6 6 】

実施例 5

実施例 1 の分散液 B と分散液 D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 B 1 4 部

分散液 D 5 6 部

【 0 0 6 7 】

実施例 6

実施例 3 に分散液 F を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 F 7 部

【 0 0 6 8 】

実施例 7

実施例 3 に分散液 G を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 G 7 部

【 0 0 6 9 】

実施例 8

実施例 3 に分散液 F と分散液 G を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 F 7 部

分散液 G 7 部

【 0 0 7 0 】

実施例 9

実施例 3 の分散液 B を分散液 C に置き変えた以外は、実施例 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 1 】

# 実施例 1 0

実施例 3 の分散液 D を分散液 E に置き変えた以外は、実施例 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 2 】

## 比較例 1

実施例 1 の分散液 B を下記に示す添加量に置き換え、分散液 D を加えなかった以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 B

7 0 部

【 0 0 7 3 】

## 比較例 2

比較例 1 の分散液 B を分散液 C に置き変えた以外は、比較例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 4 】

## 比較例 3

比較例 1 の分散液 B を分散液 D に置き変えた以外は、比較例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 5 】

## 比較例 4

比較例 1 の分散液 B を分散液 E に置き変えた以外は、比較例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 6 】

以上の実施例 1 ～ 1 0、比較例 1 ～ 4 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のバック平滑度が 3 0 0 ～ 8 0 0 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 1、表 2 に示す。

【 0 0 7 7 】

### [ 熱応答性 ]

大倉電機製ファクシミリ試験機 T H - P M D を用いて印字テストを行った。ドット密度 8 ドット / m m、ヘッド抵抗 1 6 8 5  $\Omega$  のサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧 2 1 V、パルス幅 1 . 0 m s e c で通電して印字し、発色濃度をマクベ

スRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。数値の大きい方が熱応答性に優れる。

【0078】

〔飽和濃度〕

大倉電機製ファクシミリ試験機TH-PMDを用いて印字テストを行った。ドット密度8ドット/mm、ヘッド抵抗1685Ωのサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧21V、パルス幅1.4msecで通電して印字し、発色濃度をマクベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。数値の大きい方が飽和濃度に優れる。

【0079】

〔耐熱性〕

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅1.0msecで印字した記録画像と、未印字の地肌を60℃の条件下に24時間保存した後の濃度を、マクベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐熱画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど地肌かぶりが少なく、耐熱地肌保存性に優れる。

【0080】

〔耐湿性〕

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅1.0msecで印字した記録画像と、未印字の地肌を40℃、90%RHの条件下に24時間保存した後の濃度をマクベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐湿画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど地肌かぶりが少なく、耐湿地肌保存性に優れる。

【0081】

〔耐可塑剤性〕

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅1.0msecで印字した印字画像と、未印字の地肌に軟質塩ビシートを密着させ、40℃の条件下に24時間保存した後の濃度をマクベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐可塑剤画像保存性に優れ、地肌は数値が小

さいほど地肌かぶりが少なく、耐可塑剤地肌保存性に優れる。

【0082】

【表1】

	熱応答性		飽和濃度	耐熱性		耐湿性		耐可塑剤性	
	地肌	画像	画像	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像
実施例 1	0.05	1.23	1.25	0.08	1.09	0.07	1.12	0.06	0.98
実施例 2	0.05	1.30	1.33	0.08	1.23	0.07	1.26	0.06	1.06
実施例 3	0.05	1.31	1.35	0.09	1.25	0.07	1.30	0.06	1.10
実施例 4	0.05	1.27	1.30	0.09	1.22	0.07	1.27	0.06	1.08
実施例 5	0.05	1.21	1.24	0.09	1.16	0.07	1.19	0.06	1.05
実施例 6	0.06	1.35	1.40	0.12	1.26	0.10	1.30	0.07	1.04
実施例 7	0.05	1.31	1.36	0.08	1.29	0.07	1.30	0.06	1.25
実施例 8	0.07	1.38	1.42	0.13	1.36	0.11	1.37	0.08	1.31
実施例 9	0.05	1.29	1.33	0.08	1.22	0.07	1.29	0.06	1.08
実施例 10	0.07	1.32	1.35	0.12	1.25	0.09	1.30	0.07	1.05

【0083】

【表2】

	熱応答性		飽和濃度	耐熱性		耐湿性		耐可塑剤性	
	地肌	画像	画像	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像
比較例 1	0.05	1.20	1.23	0.08	0.80	0.06	0.71	0.06	0.61
比較例 2	0.05	1.19	1.21	0.08	0.75	0.06	0.62	0.06	0.59
比較例 3	0.06	0.80	1.20	0.09	0.53	0.07	0.80	0.07	0.70
比較例 4	0.05	1.17	1.21	0.10	0.38	0.06	0.80	0.06	0.65

【0084】

上記表1、表2から明らかなごとく、実施例1～10は比較例1～4に比べ熱応答性、及び飽和濃度に優れる。更には、耐熱、耐湿、耐可塑剤に対する記録画像保存性に優れている。これは、電子受容性化合物としてベンゼンスルホンアミ

ド誘導体、並びにジフェニルスルホン誘導体を含有する相乗効果により、熱応答性と記録画像保存性のバランスが良くなったことに因る。

【0085】

実施例6は実施例3と比較して、また、実施例8は実施例7と比較して、より高い熱応答性と飽和濃度が得られている。これは、添加剤としてヒドロキシ安息香酸誘導体を含有することに因る。

【0086】

実施例7は実施例3と比較して、また、実施例8は実施例6と比較して、より高い記録画像保存性が得られている。これは、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有していることに因る。

【0087】

【発明の効果】

電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該感熱記録層中にベンゼンスルホンアミド誘導体、並びにジフェニルスルホン誘導体を含有することにより、高い熱応答性と飽和濃度が得られ、かつ、記録画像保存性に優れた感熱記録材料を得ることが可能になる。また、ヒドロキシ安息香酸誘導体を添加することにより、より高い熱応答性と飽和濃度が得られる。また、リン酸エステル誘導体を添加することにより、より優れた記録画像保存性が得られる。また、ベンゼンスルホンアミド誘導体、並びにジフェニルスルホン誘導体の含有重量比は、本発明の範囲が好ましいことが判る。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱応答性、並びに画像保存性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該感熱記録層中にベンゼンスルホンアミド誘導体、並びにジフェニルスルホン誘導体を含有する。

【選択図】 無し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005980]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
氏 名	三菱製紙株式会社